

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—116450

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 143/75
A 01 N 41/06

識別記号

庁内整理番号
7162—4H
7144—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月11日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ 5 - フェニルシクロヘキセノン誘導体、その
製造方法及び選択的除草剤

⑪ 特 願 昭56—210452

⑫ 出 願 昭56(1981)12月29日

⑬ 発 明 者 岩滝功
南足柄市三竹619—76

⑭ 発 明 者 中山章
小田原市小八幡2の11の22

⑮ 発 明 者 俣山稔
小田原市中里279

⑯ 発 明 者 石川尙雄

小田原市下新田60の7

⑰ 発 明 者 保坂秀夫
神奈川県中郡大磯町東小磯952

⑱ 発 明 者 小原健一
神奈川県中郡大磯町高麗2の6
の23

⑲ 発 明 者 山田正三
平塚市花水台28の2

⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2
番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

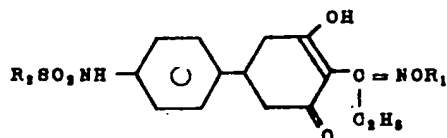
明 細 書

1. 発明の名称

5 - フェニルシクロヘキセノン誘導体、その
製造方法及び選択的除草剤

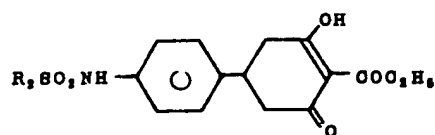
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

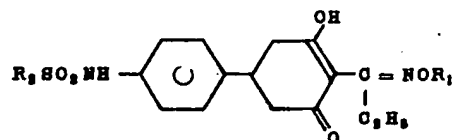


(式中 R₁ はエチル基又はアリル基を、R₂ は 0, 1, 2, 4 のアルキル基を示す。) で表わされる化合物及びその金属塩。

(2) 一般式

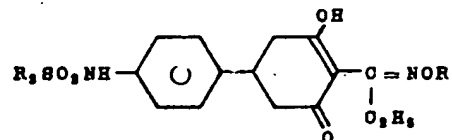


(式中 R₂ は 0, 1, 2, 4 アルキル基を示す。) で表わされる化合物と一般式 R₁ONH₂ (式中 R₁ はエチル基又はアリル基を示す。) で表わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式



(式中 R₁ 及び R₂ は前記と同一の意味を示す。) で表わされる化合物の製造方法。

(3) 一般式

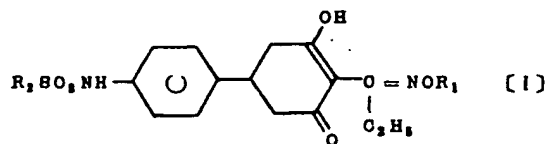


(式中 R₁ はエチル基又はアリル基を、R₂ は 0, 1, 2, 4 アルキル基を示す。) で表わされる化合物及びその金属塩を有効成分として含有すること

とを特徴とする選択的除草剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規な化合物、その製造方法及びその使用に関し、詳しくは一般式

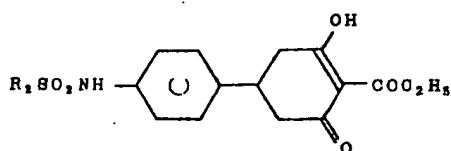


(式中 R_1 はエチル基又はアリル基を、 R_2 は $C_1 \sim 4$ アルキル基を示す。) で表わされる化合物及びその金属塩、その製造方法及び該化合物類を有効成分として含有する選択的除草剤である。

本発明化合物に類似の 5-フェニルシクロヘキサノン系化合物がイネ科雑草に対し殺草効力を有することは既に特公昭 55-2001 号及び特開昭 51-13756 号に記載されている。しかしながら、フェニル基がアルキルスルホンアミド基で置換された本発明化合物類は、無置換又はメトキシ基等で置換された公知化合物に比し、イネ

えられるが、殺草活性の面で後者の処理方法がより望ましいといえる。

本発明化合物は、一般式



(式中 R_2 は $C_1 \sim 4$ のアルキル基を示す。) で表わされる化合物と一般式 R_1ONH_2 (式中 R_1 はエチル基又はアリル基を示す。) で表わされるオキシアミン類とを不活性溶媒中で反応させることにより製造される。

反応温度は室温から使用する溶媒の沸点までの温度、好ましくは室温もしくは穏やかな加熱条件下で行われる。反応溶媒としてはアルコール、エーテル、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、~~酢酸エチル~~ 等一般の不活性溶媒が用いられる。30分～数時間の反応後、必要ならば溶媒を置き換えて、アルカリ抽出し、アルカリ層

科雑草に対する除草効力は同程度であるにもかかわらず、トウモロコシ、小麦等のイネ科作物に対し、優れた選択性を有するものである。

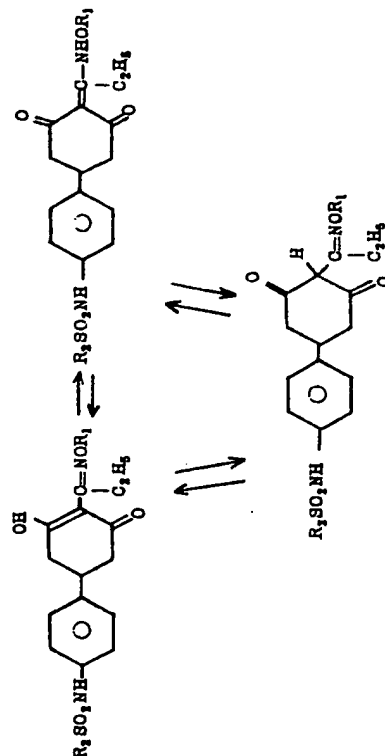
即ち上記公知化合物は全てアズキ、大豆、ヤウリ、大根等の広葉の作物中のメヒシバ、エンバク、スズメノテツボウ等のイネ科雑草を防除するには適するが、同じイネ科に属するトウモロコシ、小麦、稻等の作物に対してもイネ科雑草同様に極めて強い作用を示すので、その適用は全く困難であつた。しかしながら本発明化合物はイネ科雑草、特にエンバク等に対しては公知化合物同様に高い殺草活性を示しながら、トウモロコシに対しては特異的にその作用が小さく、トウモロコシとイネ科雑草間に高い選択性を示すものであり、既に知られているイネ科雑草専用剤とは全く異なつた特性を有している。又更に本発明化合物類は小麦、大麦等の麦類に対しても作用が小さいという特異性を有している。本化合物は雑草の発生前に処理する方法と発生後にそれらの茎葉部に散布する方法等が考

を塩酸性にして、析出した結晶を分離して本発明化合物を得る。

本発明化合物の金属塩の製造にあつては、水又はアセトン、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒中で、前記一般式 [1] で表わされる化合物と、カセイソーダ又はカセイカリなどのカセイアルカリとを混和、必要ならば加熱して反応させることによりナトリウム塩、又はカリウム塩を得る。次いで、該ナトリウム塩又はカリウム塩と、目的とする金属の塩類とを同様にして反応させることにより目的の金属塩を得ることができる。金属塩は多くの場合、上述の溶媒中で沈澱又は結晶として析出する。

前記一般式 [1] で表わされる化合物と金属塩を形成する金属の塩類としては、Ca, Mg, Ba, Ni, Mn, Co, Zn, Fe, Al, Na, K 等の 1 価、2 価又は 3 価の金属の塩類、たとえば塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等の水又は前記有機溶媒に可溶な金属塩類が使用される。

化合物は下記に示す互変異性を取りうるものである。



なお O^{H} 塩は前記一般式〔1〕で表わされる化合物と水酸化カルシウムを反応させることによつても得ることができる。

このようにして製造された本発明金属塩のあるものは高温時に一部化学変化または分解を起こして明確な融点を示さないものであるが、原料および生成物の赤外線スペクトルにおいて吸収帯の移行あるいは吸収強度の変化により金属塩の生成を知ることができる。すなわち一般式〔1〕で表わされる原料化合物は波数1655, 1605 cm^{-1} にカルボニル基の吸収を示すのに対して金属塩はこれより長波長側にその吸収を示す。

なお得られた金属塩において結晶水を保持していたり、金属原子にOHのようなアニオンが同時に配位していることもある。

尚本発明化合物は、必要ならば適当な有機溶媒から再結晶して精製し、IRスペクトル、NMRスペクトル、MABBスペクトル等の測定結果から構造を決定した。

なお、前記一般式〔1〕で表わされる本発明化

以下実施例を挙げて本発明の製造方法について更に詳しく説明する。

実施例 1

2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピル] - 3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン (化合物番号 1)

テトラヒドロフラン 10 ml に 3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 2 - プロピオニル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン 1.5 g を溶解し、エトキシアミン 0.5 g を加えて室温で一晩放置した後、氷水に注ぎ、希塩酸を加えて酸性にしてからクロロホルムで抽出し水洗した。このクロロホルム溶液より 5 滴 水酸化ナトリウム水溶液 15 ml で抽出し、抽出液に希塩酸を加えて析出する結晶をクロロホルムで抽出した。抽出液を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮乾固し、目的物 1.4 g を得た。白色結晶 m.p. 115 - 116 °C

実施例 2

2 - [1 - (アリルオキシイミノ) プロピル] - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン (化合物番号 2)

テトラヒドロフラン 10 ml に 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - プロピオニル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン 1.0 g を溶解し、アリルオキシアミン 0.5 g を加え室温で一晩放置した後、実施例 1 と同様の方法で処理し、目的物 0.8 g を得た。

白色結晶 m.p. 134 - 135 °C

実施例 3

2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピル] - 5 - (4 - エタンスルホンアミドフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン (化合物番号 3)

テトラヒドロフラン 10 ml に 5 - (4 - エタンスルホンアミドフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - プロピオニル - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン 1.5 g を溶解し、エトキシアミン 0.5 g を

加え室温で一晩放置した後、実施例1と同様の方法で処理し、目的物1.4gを得た。

白色結晶 m.p. 119 - 120 °C

実施例4

ナトリウム 2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピル] - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 3 - オキゾ - 1 - シクロヘキサノレート (化合物番号 6)

2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピル] - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン 1.9 g を 10 ml のメタノールに溶解し、ナトリウムメチラート 0.27 g を 20 ml のメタノールに溶解した液を加え、減圧で溶媒を溜去した後、残液をアセトニトリルから再結晶して 1.8 g の白色結晶が得られた。分解点 165 - 170 °C

実施例5

カルシウム 2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピル] - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 3 - オキゾ - ¹⁻シクロヘキセ

ノレート (化合物番号 7)

2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピル] - 5 - (4 - メタンスルホンアミドフェニル) - 3 - ヒドロキシ - 2 - シクロヘキセン - 1 - オン 1.9 g を 2 多カセイソーダ水溶液 10 ml に溶解し、室温で 10 多塩化カルシウム水溶液 3 ml を加えた。水を減圧で溜去、残液をエタノールに溶解し、不溶の塩化ナトリウムを戸別した。エタノールを減圧で溜去して 1.5 g の白色粉末が得られた。m.p. 250 °C 以上

本発明化合物の代表例を第1表に示す。

第 1 表

| 化合物番号 | R ₁ | R ₂ | 金属塩 | 物理定数 () °C |
|-------|-------------------------------------|--|------|-------------------|
| 1 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | — | [115 ~ 116] |
| 2 | -CH ₂ CH=CH ₂ | / | — | [134 ~ 135] |
| 3 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | — | [119 ~ 120] |
| 4 | / | - ² C ₂ H ₅ | — | [111 ~ 112] |
| 5 | / | - ² C ₄ H ₉ | — | [118 ~ 119] |
| 6 | / | -CH ₃ | Na 塩 | [165 ~ 170] 分解 |
| 7 | / | / | Ca 塩 | [250 °C up] |

本発明除草剤は、前記一般式〔1〕で示される化合物の1又は2以上を有効成分として含有し、通常の農薬と同様の形態を有する。即ち、有効成分化合物は一般に適当な量を担体と混合して水和剤、水溶剤、乳剤、フロアブル剤、粒剤等の形に製剤して使用される。固体担体としてはタルク、ホワイトカーボン、ペントナイト、クレイ、ケイソウ土等が挙げられ、液体担体としては、水、アルコール、ベンゼン、キシレン、クロシン、鉱油、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド等が用いられる。これらの製剤において、均一且つ安定な形態をとるために必要ならば界面活性剤を添加することもできる。

本発明除草剤における有効成分濃度は前述した製剤の形により種々の濃度に変化するものであるが、例えば、水和剤においては5~80%、好ましくは30~60%；水溶剤においては70~95%、好ましくは80~90%；乳剤においては5~70%、好ましくは20~40%；フロアブルにおい

ては10～70部、好ましくは20～50部：粒剤においては0.5～30部、好ましくは1～10部の濃度が用いられる。

この様にして得られた水和剤、水溶剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液或るいは乳濁液として、フロアブル剤はそのまま又は水で所定濃度に希釈して懸濁液として、粒剤はそのまま雑草の発芽前に土壤に散布処理若しくは混和処理、他のものは雑草の発芽前又は発芽後に処理される。実際に本発明除草剤を適用するにあつては10アール当たり有効成分5g以上の適当量が施用される。

また本発明除草剤は公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物生長調整剤等と混合して使用することもできる。特に除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させまた省力化をもたらすのみならず、両薬剤の相乗作用による一層高い効果も期待できる。本発明除草剤と混合使用するにふさわしい薬剤としてはシマジン剤、アトラジン剤、ターブトリン剤等の

トリアジン系除草剤、イプロロン剤、トリブニル剤等の尿素系除草剤、ペンタゾン剤等の複素環系除草剤、2,4-D, MCPP等のフェノキシアルカルボン酸系除草剤、アイオキシニル等のベンゾニトリル系除草剤及びグリーン等のスルフォンアミド系除草剤等が挙げられる。

次に本発明除草剤に関する製剤例を若干示すが有効成分化合物、添加物及び添加割合は本実施例にのみ限定されることなく広い範囲で変更可能である。

製剤例1 水和剤

| | |
|-----------|-----|
| 化合物番号1 | 50部 |
| ホワイトカーボン | 12部 |
| ケイソウ土 | 30部 |
| アルキル硫酸ソーダ | 8部 |

以上を均一に混合、微細に粉砕して、有効成分50部の水和剤を得た。

製剤例2 水溶剤

| | |
|-----------------|-----|
| 化合物番号6 | 90部 |
| ジアルキルスルフォサクシネート | 10部 |

| | |
|-----------|----|
| アルキル硫酸ソーダ | 7部 |
|-----------|----|

以上を均一に混合して微細に粉砕後、直径0.5～1.0mmの粒状に造粒して有効成分7部の粒剤を得た。

次に本発明除草剤の効果に関する試験例を示す。

試験例1

100ccポットに土壤を充填し、表層に野性エンバクとトウモロコシを別々に播種し、温室内で生育させた。各植物が各々2～3葉と3葉になつた時点で各供試化合物の乳剤を水で希釈して調整した所定濃度の薬液（この場合400,200ppm）を100L/10aの割合で各植物の基葉部に噴霧処理し、温室内に静置した。

薬剤処理後28日目に各植物の生育状況を下記の基準に従つて観察で行ない、第2表に示す結果を得た。作物の被害として指数4以下の場合は実際の収量にはほとんど影響のない程度のものであるを意味する。

以上を均一に混合、微細に粉砕して有効成分90部の水溶剤を得た。

製剤例3 乳剤

| | |
|-------------------|-----|
| 化合物番号2 | 20部 |
| キシレン | 40部 |
| ジメチルホルムアミド | 30部 |
| ポリオキシエチレンフェニルエーテル | 10部 |

以上を混合、溶解して有効成分20部の乳剤を得た。

製剤例4 フロアブル剤

| | |
|--------------|-----|
| 化合物番号3 | 30部 |
| オイル（サンオイル社製） | 60部 |
| リグニンスルホン酸 | 10部 |

以上を均一に混合して有効成分30部のフロアブル剤を得た。

製剤例5 粒剤

| | |
|--------|-----|
| 化合物番号7 | 7部 |
| タルク | 38部 |
| クレー | 38部 |
| ペントナイト | 10部 |

第 2 表

調査基準

損傷率

指数

0 : 0 %

2 : 20 ~ 29 %

4 : 40 ~ 49 %

6 : 60 ~ 69 %

8 : 80 ~ 89 %

10 : 100 %

また 1、3、5、7、9 の数値は各々 0 と 2、
2 と 4、4 と 6、6 と 8、8 と 10 の中間の値を
示す。

| 供試化合物 | 有効成分 g/10a | 植物生育状況 | |
|---------|---------------|--------|--------|
| | | 野生エンバク | トウモロコシ |
| 1 | 40 | 1.0 | 2 |
| | 20 | 1.0 | 1 |
| 2 | 40 | 1.0 | 2 |
| | 20 | 1.0 | 1 |
| 3 | 40 | 1.0 | 1 |
| | 20 | 1.0 | 0 |
| 4 | 40 | 1.0 | 1 |
| | 20 | 1.0 | 0 |
| 5 | 40 | 1.0 | 1 |
| | 20 | 1.0 | 0 |
| 6 | 40 | 1.0 | 1 |
| | 20 | 1.0 | 0 |
| 7 | 40 | 1.0 | 1 |
| | 20 | 1.0 | 0 |
| 対照化合物 A | 40 | 9 | 10 |
| | 20 | 7 | 7 |
| 対照化合物 B | 40 | 10 | 10 |
| | 20 | 8 | 7 |

A : 2-[1 - (エトキシイミノ) プロピル]
- 3 - ヒドロキシ - 5 - フェニル - 2 -
シクロヘキセン - 1 - オン

B : 2 - [1 - (エトキシイミノ) プロピル]
- 3 - ヒドロキシ - 5 - (4 - メトキシ
フェニル) - 2 - シクロヘキセン - 1 -
オン

出 願 人 日 本 曹 達 株 式 会 社

代 理 人 伊 藤 晴 之

同 横 山 吉 美